

研究種目：若手研究 (S)

研究期間：2007～2011

課題番号：19676005

研究課題名 (和文) ナノ組織制御によるハイブリッドエネルギー材料の創生

研究課題名 (英文) Creation of hybrid energy materials with highly ordered nano-structure

研究代表者

吉田 隆 (YOSHIDA YUTAKA)

名古屋大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：20314049

研究代表者の専門分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・エネルギー学

キーワード：エネルギー効率利用、電気電子材料、結晶成長、薄膜物性、エピタキシャル成長

1. 研究計画の概要

エネルギー材料として期待される熱電変換材料や超伝導材料などの機能性材料の高性能化のため、薄膜結晶成長技術や新規ナノ制御技術を駆使した新規な薄膜成長プロセス、微細な組織を創生する組成や組織の制御、薄膜特有の結晶成長、膜積層技術などをナノ技術、界面制御技術などの観点から融合することによる、次元性の異なる機能を生成するための知見を得る。

酸化物系機能性材料は、基板上に c 軸配向した薄膜を作製することで ab 面方向の電気伝導性が飛躍的に向上すると考え、結晶性が良好な c 軸配向薄膜の作製を行う。薄膜作製方法として、物理気相蒸着法の一つであるパルスレーザ蒸着法 (PLD) を用いて作製する。ナノ組織技術の構築は、本来の目的の減少を最小限に抑えるために、ナノ (究極に小さく、しかも均一に分散) 技術の確立が、必要である。例えば、超伝導分野に必要な磁場とは、ナノサイズに分散した磁束線の制御であり、熱電分野では熱、すなわちフォノンの制御であることから、ナノ組織や組成の制御が重要である。さらに低温成膜法 (LTG 法) や Vapor-Liquid-Solid 法 (VLS 法) などの界面制御技術の構築は、新たな性能を生み出すだけでなく、一般的な気相膜に比べ、結晶粒界が少ない単結晶材料に近い膜を基板上に簡単に作製することができる。それらを比較することにより、物性面からナノ組織を制御する指針が得られると期待される。

「超伝導や熱電変換などの機能性薄膜」の

高性能化のため、以下の方法で磁束線やフォノンの制御技術を確立することを目的とし、エネルギー応用に向けて界面制御技術とナノ組織制御技術の融合を用いたハイブリッド材料薄膜の技術開発を構築するとともに、微細組織観察などから結晶成長メカニズムの解明などを検討する。

超伝導薄膜では、界面制御手法および組織制御を用いて作製技術を構築する。界面制御技術は、PLD 法、Layer by Layer 法 (積層法) などの成膜方法以外に LTG 法や VLS 法などを用いる。さらにナノ組織制御は様々な方法を用いて検討したが、例えばナノ陽イオン組成制御 (Sm 元素過剰相 (低 T_c 相)、BaZrO₃ (BZO) ナノロッド、BZO ナノアイランドなど)、ナノ欠陥、転移制御、ナノ陰イオン組成制御 (低酸素相など) などを行う。

一方、熱電変換では高品質な熱電薄膜を作製した上で更なる熱電特性の向上を目指すために、熱伝導率の低減が求められる。フォノン熱伝導率の低減には、欠陥の導入により格子振動を乱すことが有効であると考えられるが、同時にキャリアの伝導を妨げないことも重要となってくる。つまり、適切な大きさ・間隔を持ったナノサイズの欠陥を熱電変換材料内部に導入することで、フォノンの熱伝導率のみを低減させることが可能であると考えられる。

2. 研究の進捗状況

機能性薄膜は、SrTiO₃ や MgO 単結晶基板上に作製した。結晶構造解析、物性値測定、表面観察及び微細構造観察を用いて評価を行った。熱電物性測定には、物理測定システム

付属の高精度サーマルトランスポートシステム、膜面方向の熱伝導率測定として3 ω 法などや、微細構造観察には透過型電子顕微鏡観察、20T以上の高磁場中での電気特性評価技術なども構築した。

超伝導薄膜の場合、VLS法+BZOナノロッド+低 T_c 相の融合で磁場中超伝導特性が向上した膜の微細構造から、PLD膜やLTG膜で確認される積層欠陥などが極端に少なく、微細析出物のナノロッド(ナノサイズの棒状の析出物)と低 T_c 相の組織を導入することができた。さらに、成長初期にナノアイランドを成長させ、人工的にナノロッドの成長場所を制御することも可能とした。

また、ナノロッドの添加量を変えることなく数密度や直径を変化させることでピンニング特性を制御するため、LTG膜を作製し、ナノロッドの成長と超伝導特性に及ぼす影響について検討し、基礎的超伝導物理現象やナノロッドの成長機構を考察するに至った。また、界面制御技術、微細組織評価によりナノロッドの成長機構と超伝導物理現象の相関関係が明らかにできた。

一方、熱電変換薄膜においては界面制御技術としてPLD法およびLTG法、ナノ組織制御としてBZOなどのナノアイランド、積層欠陥、転移など、さらに薄膜の熱伝導率測定技術の構築を行ってきた。

BZO添加Co系熱電変換薄膜において熱拡散率の値が小さな値に変化し、薄膜内での熱伝導、例えばフォノン熱伝導率が変化したことが推察される。薄膜の断面微細構造観察から格子内にナノサイズのBZOや積層欠陥が多数確認された。未だCo系熱電変換膜の熱伝導率の低減に関する詳細なことは明らかではないが、微細なBZOナノ析出物による効果があると推察される。

3. 現在までの達成度

②おおむね順調に進展している。

(理由) 様々なナノ組織制御技術および界面制御のプロセス技術の融合から、新たな性能を有するハイブリッド材料薄膜の作製が可能になってきている。さらに、結晶成長、薄膜成長などに関しても電気的熱的特性結果とともに微細組織結果も考察することにより多くの論文および発表にて新たな提案を行うことができています。この技術は新規超伝導材料、超伝導基礎物理への展開などで有効に活用することが期待される。さらに本研究で検討しているハイブリッドエネルギー材料の実用化に向けては、長尺化、装置システムへの課題克服などの多くの検討が必要ではあるが、これらの技術とプロセス基礎技術である本課題の界面制御技術の発展により、「使っ

てもらえるハイブリッドエネルギー材料技術」に波及しつつある。

4. 今後の研究の推進方策

コンビナトリアルテクノロジーなどを使って基板(長手方向)面に薄膜の組成や組織混入量を変化させる方法や、新たに膜厚方向に変化させるナノ組織傾斜機能と、界面制御技術の融合を図っていくことを予定している。この方法は機能性薄膜材料における新物質の組織的探索に有効であると考えられるとともに、積層デバイス構造を有するハイブリッド薄膜の構造や材料組成の最適化などの課程を高速化することが可能と期待される。

さらにイオンビームアシスト法などにおける金属基板や多結晶基板(セラミックス)などの基材上の酸化層の界面制御技術構築を図っている。上記のコンビナトリアルテクノロジーなどの手法で新たに確認された新規機能性材料の界面配向成長技術の構築などに展開する。

5. 代表的な研究成果

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計16件)

- ① Y. Yoshida, Y. Hayashi, Y. Ichino, Y. Takai, Improvement of thermoelectric characteristic of $[Ca_2CoO_3]_x[CoO_2]$ thin films by controlling their microstructures, Jpn. J. Appl. Phys. **49** 01210(2010)、査読有り
- ② Y. Yoshida, Y. Ichino, Y. Takai, K. Matsumoto, M. Mukaida 他, Improved flux pinning in nanostructured REBCO films controlling the APC growth mechanism, IEEE TRANSACTIONS ON APPLIED SUPERCONDUCTIVITY, **19**, pp.3262-3265(2009)、査読有り
- ③ 尾崎壽紀、吉田隆、一野祐亮、高井吉明、松本要他、BaZrO₃ナノロッドを導入したSmBaCuO薄膜における磁束ピンニング特性と微細構造観察、低温工学論文誌、**44**、pp.549-557(2009)、査読有り
- ④ Y. Yoshida, Y. Ichino, Y. Takai, K. Matsumoto, M. Mukaida 他, Progress in development of advanced PLD process for high J_c REBCO film, Physica C **468**, pp.1606-1610(2008)、査読有り

その他12件(査読有り)

[学会発表](計58件)

うち国際学会招待講演5件、国内学会基調招待講演2件

[図書](計2件)

- ① 吉田隆、ナノ欠陥導入酸化層材料、機能材料(シーエムシー出版編集)2009年2月号 pp25-pp30